

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-99801

(P2001-99801A)

(43) 公開日 平成13年4月13日 (2001.4.13)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

G 0 1 N 27/16

識別記号

F I

G 0 1 N 27/16

ターミナル\* (参考)

Z 2 G 0 6 0

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号

特願平11-277401

(22) 出願日

平成11年9月29日 (1999.9.29)

(71) 出願人

000006895

矢崎総業株式会社

東京都港区三田1丁目4番28号

(72) 発明者

笹原 隆彦

静岡県裾野市御宿1500 矢崎総業株式会社  
内

(72) 発明者

植松 彰一

静岡県裾野市御宿1500 矢崎総業株式会社  
内

(74) 代理人

100083806

弁理士 三好 秀和 (外8名)

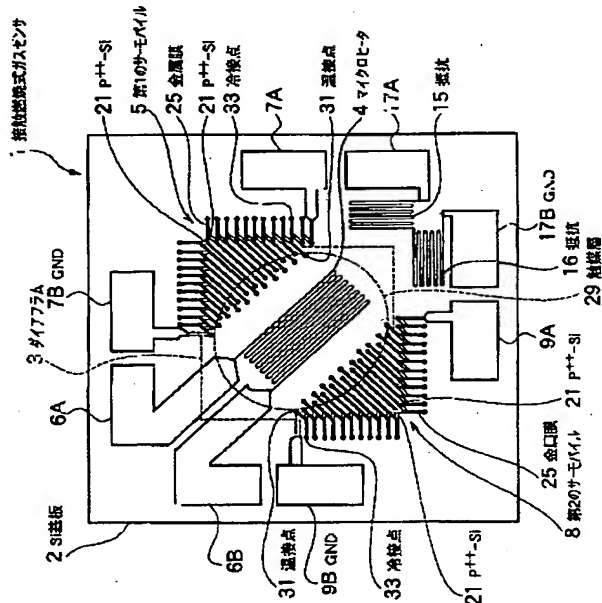
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接触燃焼式ガスセンサ

(57) 【要約】

【課題】 可燃性ガスに対してより大きなセンサ出力を得ることができ、これによって、低濃度の可燃性ガスや感度の低い可燃性ガスに対してガス検知感度を向上することができ、簡単な構成で安価な接触燃焼式ガスセンサを提供する。

【解決手段】 可燃性ガスを燃焼する際に発生する燃焼熱を検出することにより可燃性ガスを検量する接触燃焼式ガスセンサであって、Si基板2上に形成され可燃性ガスの燃焼を促すためのマイクロヒータ4と、このマイクロヒータ4上に形成され且つこのマイクロヒータ4の発熱量に応じて発熱して可燃性ガスの燃焼に対して触媒として作用するパラジウム等の触媒層29と、この触媒層29及びマイクロヒータ4の近傍に配置され、可燃性ガスの燃焼熱を検出する第1及び第2のサーモパイル5、8とを備えた。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 可燃性ガスを燃焼する際に発生する燃焼熱を検出することにより可燃性ガスを検量する接触燃焼式ガスセンサであって、

基板上に形成され前記可燃性ガスの燃焼を促すためのヒータと、

このヒータ上に形成され且つこのヒータの発熱量に応じて発熱して前記可燃性ガスの燃焼に対して触媒として作用する触媒層と、

この触媒層及び前記ヒータの近傍に配置され、前記可燃性ガスの燃焼熱を検出するサーモパイルと、を備えることを特徴とする接触燃焼式ガスセンサ。

【請求項2】 前記サーモパイルは、温接点及び冷接点を有する熱電対を複数個有し、この複数個の熱電対が直列に接続されてなることを特徴とする請求項1記載の接触燃焼式ガスセンサ。

【請求項3】 前記触媒層は、前記サーモパイルを構成する熱電対の温接点と前記ヒータとを覆うように形成されていることを特徴とする請求項1または請求項2記載の接触燃焼式ガスセンサ。

【請求項4】 前記基板は、所定の厚さのダイアフラムを有し、前記サーモパイルを構成する熱電対の冷接点を除く部分及び前記ヒータは、前記ダイアラム上に形成されていることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれか1項記載の接触燃焼式ガスセンサ。

【請求項5】 前記サーモパイルの冷接点は、前記ダイアフラムを除く領域に形成されていることを特徴とする請求項4記載の接触燃焼式ガスセンサ。

【請求項6】 前記サーモパイルを前記ヒータ及び前記触媒層の近傍に複数個設けたことを特徴とする請求項1乃至請求項5のいずれか1項記載の接触燃焼式ガスセンサ。

【請求項7】 前記ダイアフラム上にダイアフラムに接触した状態で形成された絶縁膜と、この絶縁膜上に絶縁膜及び前記ヒータに接触した状態で形成され且つ前記絶縁膜と前記ヒータとを密着させる密着膜と、を有することを特徴とする請求項1乃至請求項6のいずれか1項記載の接触燃焼式ガスセンサ。

【請求項8】 前記密着膜は、酸化ハフニウムを用いて形成されていることを特徴とする請求項1乃至請求項7のいずれか1項記載の接触燃焼式ガスセンサ。

【請求項9】 前記ヒータは、白金を用いて形成されていることを特徴とする請求項1乃至請求項8のいずれか1項記載の接触燃焼式ガスセンサ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ヒータとガス検知素子とで可燃性ガスを燃焼する際に発生する燃焼熱を検出することにより可燃性ガスを検量する接触燃焼式ガスセンサに関し、特に、可燃性ガスに対してより大きなセ

ンサ出力を得ることができる接触燃焼式ガスセンサに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来の接触燃焼式ガスセンサとしては、例えば、特開平11-6811号公開公報に記載された接触燃焼式ガスセンサが知られている。この公報に記載された従来の接触燃焼式ガスセンサの構成図を図10に示す。

【0003】この接触燃焼式ガスセンサは、図10(a)に示すように、基板112上に所定の厚さで形成されたダイアフラム123上にガス検知素子130と補償素子321, 322, 323とが隣接して設けられ、ガス検知素子130と補償素子321, 322, 323とで可燃性ガスを燃焼する際に発生する燃焼熱を検出することにより可燃性ガスを検量する。

【0004】ガス検知素子130は、図10(a), 図10(b)に示すように、ダイアフラム123上に形成され可燃性ガスの燃焼を促すための白金からなるヒータ118、このヒータ118に熱的に接触して設けられた熱伝導層としてのアルミナ122、このアルミナ122を介して伝導されたヒータ118の発熱量に応じて発熱して可燃性ガスの燃焼に対して触媒として作用するパラジウム触媒層124を有している。

【0005】ヒータ118は、酸化膜114、五酸化タンタル116に接触した状態で、酸化膜114、五酸化タンタル116上に積層され、ヒータ118上に熱的に接触した状態でアルミナ122が積層され、このアルミナ122上に熱的に接触してパラジウム触媒層124が積層されている。

【0006】このようなガス検知素子130を設け、且つ基板112よりも実効的に熱容量の小さいダイアフラム123上にヒータ118を設けることにより、ヒータ118が生成する発熱量が基板112中に熱拡散する現象を回避できるため、ヒータ118が生成する発熱量を効率よく、しかも短時間でパラジウム触媒層124に伝導でき、これによって、高感度で且つ高速に可燃性ガスを燃焼させることができる。

【0007】また、アルミナ122を設けることにより、ヒータ118が生成する発熱量を効率よくしかも短時間でパラジウム触媒層124に伝導させることができるため、これによって、高感度で且つ高速に可燃性ガスを燃焼させることができる。さらに、可燃性ガスの燃焼に対して触媒として作用するパラジウム触媒層124を設けることにより、十分なガス検知感度を実現することができる。

【0008】図11は、図10に示す従来の接触燃焼式ガスセンサをブリッジ回路に組み込んだ場合のガス検出回路の回路構成図である。図10に示すように、ガス検出回路400は、3個の補償素子321, 322, 323とガス検知素子130を用いて構成したホイートスト

ーンブリッジに、電源136と電流検出手段138を組み込んだ回路構成を有している。

【0009】このガス検出回路400では、ガス検知素子130と補償素子321, 322, 323とで可燃性ガスを燃焼する際に発生する燃焼熱に起因して発生するガス検知素子130の抵抗値変化、及び補償素子321, 322, 323の抵抗値変化をホイートストーンブリッジとこれに接続された電流検出手段138によって検出することにより、可燃性ガスを検量することができる。

【0010】このように、従来の接触燃焼式ガスセンサにあっては、ヒータ118上に可燃性ガスを燃焼させるためのパラジウム触媒層124等の触媒層を形成し、可燃性ガスの燃焼熱によって生ずる触媒層124の温度の変化を、ヒータ118の抵抗値変化によって検出していた。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、図10に示す従来の接触燃焼式ガスセンサにあっては、可燃性ガスを検量する場合に、可燃性ガスが低濃度になるほど、燃焼熱が小さくなる。このため、ヒータの抵抗値が小さくなり、例えば、数ppm～数十ppm程度の低濃度の可燃性ガスを検知することが困難であった。

【0012】また、数千ppmの高濃度の可燃性ガスに対しても、ヒータの抵抗値変化から得られる出力電圧は、数mV～数十mV程度であった。このため、図11に示すように、レファレンス（比較素子、この比較素子は図11では補償素子に対応する。）を組み込んだブリッジ回路を用いて、センサ出力を大きくしていたため、センサの構成が複雑になっていた。さらに、ブリッジ回路の両端の電位差をとることで、温度特性、湿度特性、及びヒータの劣化による抵抗値変動の影響をなくすようにしていた。

【0013】本発明は、可燃性ガスに対してより大きなセンサ出力を得ることができ、これによって、低濃度の可燃性ガスや感度の低い可燃性ガスに対してガス検知感度を向上することができ、しかも簡単な構成で安価な接触燃焼式ガスセンサを提供することを課題とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、前記課題を解決するために以下の構成とした。請求項1の発明は、可燃性ガスを燃焼する際に発生する燃焼熱を検出することにより可燃性ガスを検量する接触燃焼式ガスセンサであって、基板上に形成され前記可燃性ガスの燃焼を促すためのヒータと、このヒータ上に形成され且つこのヒータの発熱量に応じて発熱して前記可燃性ガスの燃焼に対して触媒として作用する触媒層と、この触媒層及び前記ヒータの近傍に配置され、前記可燃性ガスの燃焼熱を検出するサーモパイルとを備えることを特徴とする。

【0015】請求項1の発明によれば、基板上に形成さ

れたヒータが発熱すると、ヒータ上に形成された触媒層が、ヒータの発熱量に応じて発熱して触媒として作用するので、可燃性ガスが燃焼する。このため、触媒層及びヒータの近傍に配置されたサーモパイルが可燃性ガスの燃焼熱を検出するので、可燃性ガスに対してより大きなセンサ出力を得ることができ、これによって、低濃度の可燃性ガスや感度の低い可燃性ガスに対してガス検知感度を向上することができる。また、センサ出力が大きいいため、従来のようなレファレンス（補償素子）を用いたブリッジ回路も不要となり、より構成が簡単で安価となる。また、ヒータとサーモパイルとが別々に設けられ、サーモパイルはヒータの経時劣化の影響を受けないため、センサ出力変動がより小さくなる。

【0016】請求項2の発明は、請求項1記載の接触燃焼式ガスセンサにおいて、前記サーモパイルが、温接点及び冷接点を有する熱電対を複数個有し、この複数個の熱電対が直列に接続されてなることを特徴とする。

【0017】請求項2の発明によれば、請求項1記載の効果に加え、サーモパイルが、複数個の熱電対を直列に接続してなるため、熱電対の数に比例してさらに大きなセンサ出力を得ることができる。

【0018】請求項3の発明は、請求項1または請求項2記載の接触燃焼式ガスセンサにおいて、前記触媒層が、前記サーモパイルを構成する熱電対の温接点と前記ヒータとを覆うように形成されていることを特徴とする。

【0019】請求項3の発明によれば、請求項1または請求項2記載の効果に加え、触媒層が、サーモパイルを構成する熱電対の温接点とヒータとを覆うように形成されているため、ヒータの発熱が効率よく短時間で触媒層に伝導されて可燃性ガスが燃焼し、その燃焼熱が熱電対の温接点に伝導されるから、冷接点と温接点との熱容量の差を大きくすることができる。これによって、熱電対の起電力を大きくすることができるので、より大きなセンサ出力を得ることができる。

【0020】請求項4の発明は、請求項1乃至請求項3のいずれか1項記載の接触燃焼式ガスセンサにおいて、前記基板が、所定の厚さのダイアフラムを有し、前記サーモパイルを構成する熱電対の冷接点を除く部分及び前記ヒータは、前記ダイアラム上に形成されていることを特徴とする。

【0021】請求項4の発明によれば、請求項1乃至請求項3のいずれか1項記載の効果に加え、基板が、所定の厚さのダイアフラムを有し、サーモパイルを構成する熱電対の冷接点を除く部分及びヒータは、ダイアラム上に形成されているので、サーモパイル及びヒータの熱容量を小さくすることができる。これによって、ヒータの発熱量が基板中に熱拡散する現象を回避できるため、ヒータの発熱量を効率よくしかも短時間で触媒層に伝導でき、これによって、高感度で且つ高速にガスを燃焼させ

ることができるとともに、さらにサーモパイルから大きなセンサ出力を得ることができる。

【0022】請求項5の発明は、請求項4記載の接触燃焼式ガスセンサにおいて、前記サーモパイルの冷接点、前記ダイアフラムを除く領域に形成されていることを特徴とする。

【0023】請求項5の発明によれば、請求項4記載の効果に加え、サーモパイルの冷接点、ダイアフラムを除く領域に形成されているので、熱電対の冷接点と温接点との熱容量の差を大きくすることができる。これによって、熱電対の起電力を大きくすることができるので、より大きなセンサ出力を得ることができる。

【0024】請求項6の発明は、請求項1乃至請求項5のいずれか1項記載の接触燃焼式ガスセンサにおいて、前記サーモパイルを前記ヒータ及び前記触媒層の近傍に複数個設けたことを特徴とする。

【0025】請求項6の発明によれば、請求項1乃至請求項5のいずれか1項記載の効果に加え、サーモパイルをヒータ及び触媒層の近傍に複数個設けたので、複数のサーモパイルのそれぞれからセンサ出力を得ることができ、これらのセンサ出力を加算すれば、さらに大きなセンサ出力を得ることができる。

【0026】請求項7の発明は、請求項1乃至請求項6のいずれか1項記載の接触燃焼式ガスセンサにおいて、前記ダイアフラム上にダイアフラムに接触した状態で形成された絶縁膜と、この絶縁膜上に絶縁膜及び前記ヒータに接触した状態で形成され且つ前記絶縁膜と前記ヒータとを密着させる密着膜とを有することを特徴とする。

【0027】請求項7の発明によれば、請求項1乃至請求項6のいずれか1項記載の効果に加え、絶縁膜とヒータとを密着させる密着膜が形成されているので、ヒータと絶縁膜との密着性が向上し、ヒータの剥離がなくなる。

【0028】請求項8の発明は、請求項1乃至請求項7のいずれか1項記載の接触燃焼式ガスセンサにおいて、前記密着膜は、酸化ハフニウムを用いて形成されていることを特徴とする。

【0029】請求項8の発明によれば、請求項1乃至請求項7のいずれか1項記載の効果に加え、密着膜が、酸化ハフニウムを用いて形成されているので、ヒータと絶縁膜との密着性が向上し、ヒータの剥離がなくなる。

【0030】請求項9の発明は、請求項1乃至請求項8のいずれか1項記載の接触燃焼式ガスセンサにおいて、ヒータが、白金を用いて形成されていることを特徴とする。

【0031】請求項9の発明によれば、請求項1乃至請求項8のいずれか1項記載の効果に加え、ヒータが、白金を用いて形成されているので、化学的に安定な白金をヒータに用いることにより、長期的に高い安定性、再現性及び信頼性を有する接触燃焼式ガスセンサを実現する

ことができる。

【0032】

【発明の実施の形態】以下、本発明の接触燃焼式ガスセンサの実施の形態を図面を参照して詳細に説明する。

【0033】(第1の実施の形態)図1は第1の実施の形態の接触燃焼式ガスセンサの上面図である。図2は第1の実施の形態の接触燃焼式ガスセンサの断面図である。図3は第1の実施の形態の接触燃焼式ガスセンサに設けられたサーモパイルの断面図及び上面図である。

【0034】接触燃焼式ガスセンサ1は、図1に示すように、シリコン単結晶からなるSi基板2を有し、このSi基板2の裏面には異方性エッチングにより形成されたダイアフラム3が形成されている。

【0035】このダイアフラム3上には、可燃性ガスの燃焼を促すための白金等からなるマイクロヒータ4と、このマイクロヒータ4の長手方向のヒータパターン両側の近傍に配置され且つ熱電対の冷接点を除く部分が配置され且つ可燃性ガスの燃焼熱を検出する第1のサーモパイル5及び第2のサーモパイル8とが形成されている。マイクロヒータ4は、図1に示すように、複数のヒータパターンが互いに略平行且つジグザグ状に配設されてなる。

【0036】また、図1に示すように、マイクロヒータ4には、図示しない電源から駆動電流が供給される白金パッド6A、6Bが接続されている。第1のサーモパイル5には、第1のサーモパイル5からの第1温度検出信号を外部に出力する白金パッド7A、7Bが接続され、第2のサーモパイル8には、第2のサーモパイル8からの第2温度検出信号を外部に出力する白金パッド9A、9Bが接続されている。さらに、周囲温度を測定するための抵抗15、16には、抵抗15、16からの周囲温度信号を外部に出力する白金パッド17A、17Bが接続されている。

【0037】また、ダイアフラム3上にはダイアフラム3に接触して絶縁膜23が形成され、この絶縁膜23上には絶縁膜23に接触してマイクロヒータ4が形成され、このマイクロヒータ4上にはマイクロヒータ4に接触してパラジウム等の触媒層29が形成されている。

【0038】触媒層29は、マイクロヒータ4の発熱量に応じて発熱して可燃性ガスの燃焼に対して触媒として作用する。また、この触媒層29は、後述するように、第1及び第2のサーモパイル5、8のそれぞれの温接点31及びマイクロヒータ4を覆うように形成されている。

【0039】絶縁膜23は、マイクロヒータ4の発熱量を効率良くしかも短時間で触媒層29に伝導させるよう作用する。この絶縁膜23としては、ダイアフラム3上にダイアフラム3に接触して形成された酸化シリコン等の酸化膜と、この酸化膜上にこの酸化膜に接触して形成された窒化シリコン等の窒化膜などを用いることができ

る。

【0040】マイクロヒータ4は、白金の他に、抵抗温度係数が大きく、高温まで熱的に安定な金属または化合物であれば良く、例えば、タングステンをを用いることもできる。

【0041】一方、第1のサーモパイル5及び第2のサーモパイル8のそれぞれは、図2及び図3に示すように、Si基板2の表面及びダイアフラム3上にこれらに接触して形成された $p^{++}$ -Si21、この $p^{++}$ -Si21上に $p^{++}$ -Si21に接触して形成された絶縁膜23、この絶縁膜23上に絶縁膜23に接触して形成された白金やアルミニウム等の金属膜25、この金属膜25上に金属膜25に接触して形成された酸化シリコン等の保護膜27を有して構成されている。この保護膜27には凹部が形成され、この凹部が後述する温接点31と冷接点33とに対応している。

【0042】第1及び第2のサーモパイル5、8のそれぞれは、前記絶縁膜23を介してマイクロヒータ4と僅かに離れて配置される。第1のサーモパイル5及び第2のサーモパイル8のそれぞれは、図3に示すように、温接点31と冷接点33を有する熱電対から構成されており、マイクロヒータ4の発熱により燃焼した可燃性ガスの燃焼熱を検出し、温接点31と冷接点33との温度差から熱起電力が発生することにより、第1のサーモパイル5が第1の温度検出信号を出力し、第2のサーモパイル8が第2の温度検出信号を出力するようになっている。冷接点33は、Si基板2（厚さ約400 $\mu$ m）上のダイアフラム3を形成していない部分に設けられ、温接点31は、ダイアフラム3上に形成されている。

【0043】また、第1のサーモパイル5及び第2のサーモパイル8のそれぞれは、図3（b）に示すように、複数個の熱電対を有し、隣接する2つの熱電対において、一方の熱電対の温接点31と他方の熱電対の冷接点33とがアルミニウム、白金等の金属膜25により接続されている。すなわち、第1のサーモパイル5及び第2のサーモパイル8のそれぞれの複数個の熱電対が直列に接続されている。

【0044】なお、前述したサーモパイルの熱電対の材料として、前述した白金・ $p^{++}$ -Si以外に、例えば、銅・コンスタンタン（使用温度が-200℃～+350℃）、鉄・コンスタンタン（使用温度が-200℃～+800℃）、クロメル・コンスタンタン（使用温度が-200℃～+800℃）、クロメル・アルメル（使用温度が-200℃～+1200℃）、白金ロジウム・白金（使用温度が0℃～+1600℃）を用いることもできる。

【0045】ここで、コンスタンタンは、銅（Cu）と鉄（Fe）との合金であり、クロメルは、クロム（Cr）とニッケル（Ni）との合金であり、アルメルは、アルミニウム（Al）とニッケル（Ni）とマンガン

（Mn）とシリコン（Si）との合金である。

【0046】このように構成された接触燃焼式ガスセンサ1によれば、マイクロヒータ4が、外部からの駆動電流により加熱を開始すると、マイクロヒータ4から発生した熱は、絶縁膜23を介して触媒層29に伝導され、触媒層29がマイクロヒータ4の発熱量に応じて発熱して触媒として作用するので、可燃性ガスが燃焼する。

【0047】すると、可燃性ガスの燃焼熱が、第1のサーモパイル5及び第2のサーモパイル8のそれぞれの温接点31に伝達される。それぞれのサーモパイル5、8の冷接点33は、Si基板2上にあるので、基板温度になっている。

【0048】一方、それぞれの温接点31は、ダイアフラム3上にあるので、伝達された熱により加熱され、Si基板温度よりも温度が上昇する。そして、それぞれのサーモパイル5、8は、温接点31と冷接点33の温度差より熱起電力を発生し、第1のサーモパイル5が第1の温度検出信号を出力し、第2のサーモパイル8が第2の温度検出信号を出力する。

【0049】なお、その後、第1のサーモパイル5からの第1の温度検出信号（第1のセンサ出力）と第2の温度検出信号（第2のセンサ出力）とを、図示しない加算器により加算し、第3の温度検出信号（第3のセンサ出力）を得ることもできる。

【0050】このため、可燃性ガスに対してより大きなセンサ出力を得ることができ、これによって、低濃度の可燃性ガスや一酸化炭素（CO）等の感度の低い可燃性ガスに対してガス検知感度を向上することができる。

【0051】図4に第1の実施の形態の接触燃焼式ガスセンサの各種の可燃性ガスに対するセンサ出力を示す。図4において、例えば、可燃性ガスが100ppmである場合において、一酸化炭素（CO）のセンサ出力が約200mVであり、メタン（CH<sub>4</sub>）のセンサ出力が約400mVであり、水素（H<sub>2</sub>）のセンサ出力が約600mVであり、イソブタン（i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>）のセンサ出力が約800mVであり、各種の可燃性ガスに対して大きなセンサ出力が得られている。

【0052】また、第1及び第2のサーモパイル5、8のそれぞれが、複数個の熱電対を直列に接続してなるため、熱電対の数に比例してさらに大きなセンサ出力を得ることができる。

【0053】図5に実施の形態の接触燃焼式ガスセンサに設けられたサーモパイルの熱電対の数とセンサ出力との関係を示す。図5に示すサーモパイルの本数は、熱電対の数に相当する。

【0054】図5において、例えば、可燃性ガスが一酸化炭素（CO）であり、この一酸化炭素の濃度が100ppmである場合において、サーモパイル16本では、センサ出力が約50mVであり、サーモパイル32本では、センサ出力が約100mVであり、サーモパイル6

4本では、センサ出力が約220mVである。図5からもわかるように、サーモパイルの熱電対の数に比例してさらに大きなセンサ出力を得ることができる。

【0055】また、センサ出力が大きいため、従来のようなレファレンス（補償素子）を用いたブリッジ回路も不要となり、より構成が簡単で安価となる。また、マイクロヒータ4と第1及び第2のサーモパイル5、8とが別々に設けられ、第1及び第2のサーモパイル5、8は、温接点31と冷接点33の温度差により熱起電力を発生するため、マイクロヒータ4の経時劣化により抵抗値が変動しても、マイクロヒータ4の経時劣化による抵抗値変動の影響を受けなくなる。これによって、センサ出力変動がより小さくなる。

【0056】さらに、触媒層29が、第1及び第2のサーモパイル5、8の熱電対の温接点31とマイクロヒータ4とを覆うように形成されているため、マイクロヒータ4の発熱が効率よく短時間で触媒層29に伝導されて可燃性ガスが燃焼し、その燃焼熱が熱電対の温接点31に伝導されるから、冷接点33と温接点31との熱容量の差を大きくすることができる。これによって、熱電対の起電力を大きくすることができるので、より大きなセンサ出力を得ることができる。

【0057】また、第1及び第2のサーモパイル5、8の熱電対の冷接点33を除く部分及びマイクロヒータ4は、ダイアラム3上に形成されているので、第1及び第2のサーモパイル5、8及びマイクロヒータ4の熱容量を小さくすることができる。これによって、マイクロヒータ4の発熱量が基板中に熱拡散する現象を回避できるため、マイクロヒータ4の発熱量を効率よくしかも短時間で触媒層29に伝導でき、これによって、高感度で且つ高速にガスを燃焼させることができるとともに、さらに第1及び第2のサーモパイル5、8から大きなセンサ出力を得ることができる。

【0058】また、第1及び第2のサーモパイル5、8のそれぞれの冷接点33が、ダイアラム3を除く領域に形成されているので、熱電対の冷接点33と温接点31との熱容量の差を大きくすることができる。これによって、熱電対の起電力を大きくすることができるので、より大きなセンサ出力を得ることができる。

【0059】また、マイクロヒータ4と第1及び第2のサーモパイル5、8との間に絶縁膜23を形成したので、この絶縁膜23を介してマイクロヒータ4の発熱が効率よく短時間で第1及び第2のサーモパイル5、8に伝導されるから、さらに大きなセンサ出力を得ることができる。

【0060】また、マイクロヒータ4が、白金を用いて形成されているので、化学的に安定な白金をマイクロヒータ4に用いることにより、長期的に高い安定性、再現性及び信頼性を有する接触燃焼式ガスセンサを実現することができる。

【0061】（第2の実施の形態）次に、本発明の第2の実施の形態の接触燃焼式ガスセンサについて説明する。図6は第2の実施の形態の接触燃焼式ガスセンサの断面図である。図7は図6に示した第2の実施の形態の接触燃焼式ガスセンサの上面図である。図8は図6に示した第2の実施の形態の接触燃焼式ガスセンサのガス濃度に対するセンサ出力を示す図である。

【0062】この第2の実施の形態の接触燃焼式ガスセンサは、白金ヒータとこの下地膜である酸化膜との密着性を改善することにより、長期間安定に動作する優れたセンサを提供することの特徴とするものであり、第1の実施の形態の接触燃焼式ガスセンサを創作するに先立って、創作されたものである。

【0063】この接触燃焼式ガスセンサは、図6に示すように、シリコン基板51、このシリコン基板51の表面に接触して形成された酸化膜55、この酸化膜55上で酸化膜55に接触して形成された窒化膜57、この窒化膜57上で窒化膜57に接触して形成された酸化ハフニウム膜59、この酸化ハフニウム膜59上で酸化ハフニウム膜59に接触して形成された白金ヒータ61、この白金ヒータ61上で白金ヒータ61に接触した状態で形成され且つ白金ヒータ61に対して触媒層（例えば、パラジウム）として作用するガス感応膜63、シリコン基板51の裏面に異方性エッチングにより形成されたダイアラム53を備えて構成される。また、白金ヒータ61は、ダイアラム53上に形成され、白金ヒータ61には白金パッド65が接続されている。

【0064】酸化膜55は、シリコン基板51の表面を熱酸化処理することにより得られた酸化シリコンであり、厚みが例えば約6000Åである。窒化膜57は、厚みが例えば約2500Åであり、酸化ハフニウム膜59は、厚みが例えば約500Åである。

【0065】このような構成の接触燃焼式ガスセンサによれば、白金ヒータ61と窒化膜57との間に、酸化ハフニウム膜59を形成したので、高温における白金ヒータ61と下地膜である窒化膜57との密着性が向上し、白金ヒータ61の白金の剥離をなくすることができるとともに、センサの経時劣化特性及びセンサの破壊耐久特性を向上することができる。

【0066】また、酸化ハフニウム膜59の熱膨張率は、白金ヒータ61と下地膜である窒化膜57との中間的な間であるため、白金ヒータ61のヒートサイクル等で生ずる熱応力を緩和することができる。さらに、酸化ハフニウム59の膜応力は小さいため、薄膜からなるダイアラムの残留応力を小さくできるから、センサを製造するときの歩留まりを向上することができる。

【0067】また、酸化ハフニウム59の熱伝導率は、非常に小さいため、熱拡散を抑制し、白金ヒータ61の消費電力を小さくすることができる。さらに、酸化ハフニウム59は、水、強酸、強アルカリにはほとんど溶解



しないため、製造工程中の他の膜やSi基板のウェットエッチングプロセスに強い耐性を示すことができる。また、酸化ハフニウム59は、 $10^{-14} (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ 以上と導電率が小さいため、白金ヒータ61からの電流リークがほとんどなくなる。

【0068】なお、図8に図6に示した第2の実施の形態の接触燃焼式ガスセンサの各種の可燃性ガスに対するセンサ出力を示す。図8において、例えば、可燃性ガスが1000ppmである場合において、一酸化炭素(CO)のセンサ出力が約2mVであり、メタン(CH<sub>4</sub>)のセンサ出力が約3mVであり、水素(H<sub>2</sub>)のセンサ出力が約6mVであり、イソブタン(i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>)のセンサ出力が約8mVであり、可燃性ガスが100ppmである場合においては、これらの全ての可燃性ガスに対してセンサ出力は、約0.5mV程度である。

【0069】図8に示す第2の実施の形態の接触燃焼式ガスセンサのセンサ出力を図4に示す第1の実施の形態の接触燃焼式ガスセンサのセンサ出力と比較すると、第1の実施の形態の接触燃焼式ガスセンサのセンサ出力の方が、非常に大きいことがわかる。すなわち、第1の実施の形態の接触燃焼式ガスセンサでは、第1及び第2のサーモパイル5、8を用いたので、各種の可燃性ガスに対して大きなセンサ出力を得ることができた。

【0070】(第3の実施の形態)次に、本発明の第3の実施の形態の接触燃焼式ガスセンサについて説明する。図9は第3の実施の形態の接触燃焼式ガスセンサの上面図である。

【0071】第3の実施の形態の接触燃焼式ガスセンサは、第1の実施の形態の接触燃焼式ガスセンサの構成に加え、図9に示すように、絶縁膜23上に形成され且つ絶縁膜23及びマイクロヒータ4に接触した状態で配置された酸化ハフニウム膜35を形成したことを特徴とする。ここで、絶縁膜23としては、酸化シリコン等の酸化膜と、この酸化膜上に酸化膜に接触して形成された窒化シリコン等の窒化膜とから構成されている。

【0072】なお、第3の実施の形態の接触燃焼式ガスセンサのその他の構成は、第1の実施の形態の接触燃焼式ガスセンサの構成と同一構成であり、同一部分には同一符号を付し、その詳細な説明は省略する。

【0073】このように、第3の実施の形態の接触燃焼式ガスセンサによれば、第1の実施の形態の接触燃焼式ガスセンサの効果に加え、絶縁膜23上に形成され且つ絶縁膜23及びマイクロヒータ4に接触した状態で配置された酸化ハフニウム膜35を形成したので、高温における白金からなるマイクロヒータ4と下地膜である絶縁膜23との密着性が向上し、マイクロヒータ4の白金の剥離をなくすることができるとともに、センサの経時劣化特性及びセンサの破壊耐久特性を向上することができる。

【0074】また、酸化ハフニウム膜35の熱膨張率

は、白金からなるマイクロヒータ4と下地膜である絶縁膜23との中間的な間であるため、マイクロヒータ4のヒートサイクル等で生ずる熱応力を緩和することができる。

【0075】さらに、酸化ハフニウム35の膜応力は小さいため、薄膜からなるダイアフラムの残留応力を小さくできるから、センサを製造するときの歩留まりを向上することができる。

【0076】また、酸化ハフニウム35の熱伝導率は、非常に小さいため、熱拡散を抑制し、マイクロヒータ4の消費電力を小さくすることができる。さらに、酸化ハフニウム35は、水、強酸、強アルカリにはほとんど溶解しないため、製造工程中の他の膜やSi基板のウェットエッチングプロセスに強い耐性を示すことができる。また、酸化ハフニウム35は、 $10^{-14} (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ 以上と導電率が小さいため、マイクロヒータ4からの電流リークがほとんどなくなる。

【0077】なお、本発明は前述した第1乃至第3の実施の形態の接触燃焼式ガスセンサに限定されるものではない。第1及び第3の実施の形態では、マイクロヒータ4の近傍に第1及び第2のサーモパイル5、8を配置したが、これに限定されるものではなく、例えば、マイクロヒータ4上に絶縁膜23を介して例えば、1つのサーモパイルを配置しても、第1及び第3の実施の形態の接触燃焼式ガスセンサの効果と同様な効果が得られる。

【0078】また、第1及び第3の実施の形態では、第1のサーモパイル5及び第2のサーモパイル8をマイクロヒータ4を挟んで両側に設けたが、例えば、1つのサーモパイルをマイクロヒータ4の片側に設けても良い。

【0079】さらに、第1及び第3の実施の形態では、第1のサーモパイル5及び第2のサーモパイル8をマイクロヒータ4を挟んで両側に設け且つ第1のサーモパイル5及び第2のサーモパイル8のそれぞれからセンサ出力を取り出したが、例えば、第1のサーモパイル5の一端に第2のサーモパイル8の一端を直列に接続し、第1のサーモパイル5の他端と第2のサーモパイル8の他端とからセンサ出力を取り出すようにしても良い。このようにすれば、2個分のサーモパイルのセンサ出力を取り出すことができる。このほか、本発明の技術的思想を逸脱しない範囲内で、種々変形して実施可能であるのは勿論である。

【0080】

【発明の効果】請求項1の発明によれば、基板上に形成されたヒータが発熱すると、ヒータ上に形成された触媒層が、ヒータの発熱量に応じて発熱して触媒として作用するので、可燃性ガスが燃焼する。このため、触媒層及びヒータの近傍に配置されたサーモパイルが可燃性ガスの燃焼熱を検出するので、可燃性ガスに対してより大きなセンサ出力を得ることができ、これによって、低濃度の可燃性ガスや感度の低い可燃性ガスに対してガス検知

感度を向上することができる。また、センサ出力が大きい  
ため、従来のようなレファレンス(補償素子)を用いたブリッジ回路も不要となり、より構成が簡単で安価となる。また、ヒータとサーモパイルとが別々に設けられ、サーモパイルはヒータの経時劣化の影響を受けないため、センサ出力変動がより小さくなる。

【0081】請求項2の発明によれば、請求項1記載の効果に加え、サーモパイルが、複数個の熱電対を直列に接続してなるため、熱電対の数に比例してさらに大きなセンサ出力を得ることができる。

【0082】請求項3の発明によれば、請求項1または請求項2記載の効果に加え、触媒層が、サーモパイルを構成する熱電対の温接点とヒータとを覆うように形成されているため、ヒータの発熱が効率よく短時間で触媒層に伝導されて可燃性ガスが燃焼し、その燃焼熱が熱電対の温接点に伝導されるから、冷接点と温接点との熱容量の差を大きくすることができる。これによって、熱電対の起電力を大きくすることができるので、より大きなセンサ出力を得ることができる。

【0083】請求項4の発明によれば、請求項1乃至請求項3のいずれか1項記載の効果に加え、基板が、所定の厚さのダイアフラムを有し、サーモパイルを構成する熱電対の冷接点を除く部分及びヒータは、ダイアラム上に形成されているので、サーモパイル及びヒータの熱容量を小さくすることができる。これによって、ヒータの発熱量が基板中に熱拡散する現象を回避できるため、ヒータの発熱量を効率よくしかも短時間で触媒層に伝導でき、これによって、高感度で且つ高速にガスを燃焼させることができるとともに、さらにサーモパイルから大きなセンサ出力を得ることができる。

【0084】請求項5の発明によれば、請求項4記載の効果に加え、サーモパイルの冷接点が、ダイアフラムを除く領域に形成されているので、熱電対の冷接点と温接点との熱容量の差を大きくすることができる。これによって、熱電対の起電力を大きくすることができるので、より大きなセンサ出力を得ることができる。

【0085】請求項6の発明によれば、請求項1乃至請求項5のいずれか1項記載の効果に加え、サーモパイルをヒータ及び触媒層の近傍に複数個設けたので、複数個のサーモパイルのそれぞれからセンサ出力を得ることができ、これらのセンサ出力を加算すれば、さらに大きなセンサ出力を得ることができる。

【0086】請求項7の発明によれば、請求項1乃至請求項6のいずれか1項記載の効果に加え、絶縁膜とヒータとを密着させる密着膜が形成されているので、ヒータと絶縁膜との密着性が向上し、ヒータの剥離がなくなる。

【0087】請求項8の発明によれば、請求項1乃至請求項7のいずれか1項記載の効果に加え、密着膜が、酸化ハフニウムを用いて形成されているので、ヒータと絶

縁膜との密着性が向上し、ヒータの剥離がなくなる。

【0088】請求項9の発明によれば、請求項1乃至請求項8のいずれか1項記載の効果に加え、ヒータが、白金を用いて形成されているので、化学的に安定な白金をヒータに用いることにより、長期的に高い安定性、再現性及び信頼性を有する接触燃焼式ガスセンサを実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1の実施の形態の接触燃焼式ガスセンサの上面図である。

【図2】第1の実施の形態の接触燃焼式ガスセンサの断面図である。

【図3】第1の実施の形態の接触燃焼式ガスセンサに設けられたサーモパイルの断面図及び上面図である。

【図4】第1の実施の形態の接触燃焼式ガスセンサの各種の可燃性ガスに対するセンサ出力を示す図である。

【図5】第1の実施の形態の接触燃焼式ガスセンサに設けられたサーモパイルの熱電対の数とセンサ出力との関係を示す図である。

【図6】第2の実施の形態の接触燃焼式ガスセンサの断面図である。

【図7】図6に示した第2の実施の形態の接触燃焼式ガスセンサの上面図である。

【図8】図6に示した第2の実施の形態の接触燃焼式ガスセンサの各種の可燃性ガスに対するセンサ出力を示す図である。

【図9】第3の実施の形態の接触燃焼式ガスセンサの上面図である。

【図10】従来の接触燃焼式ガスセンサの構成図である。

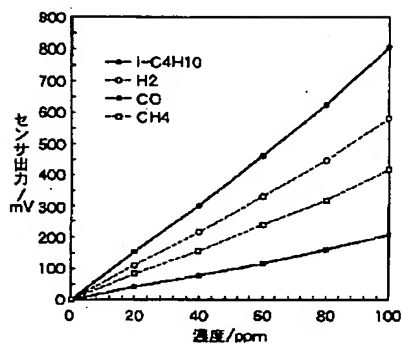
【図11】図10に示す従来の接触燃焼式ガスセンサをブリッジ回路に組み込んだ場合のガス検出回路の回路構成図である。

【符号の説明】

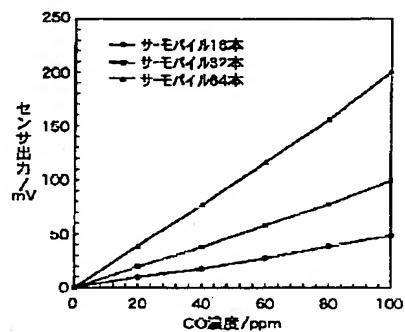
- 1 接触燃焼式ガスセンサ
- 2 Si基板
- 3 ダイアフラム
- 4 マイクロヒータ
- 5 第1のサーモパイル
- 8 第2のサーモパイル
- 21 P<sup>+</sup>-Si
- 23 絶縁膜
- 25 金属膜
- 27 保護膜
- 29 触媒層
- 31 温接点
- 33 冷接点
- 35 酸化ハフニウム
- 51 シリコン基板
- 53 ダイアフラム



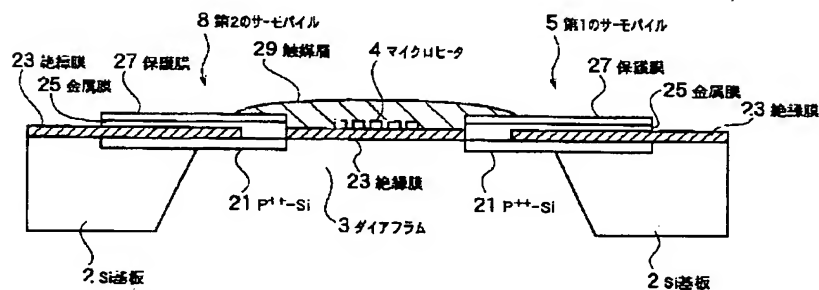
【図4】



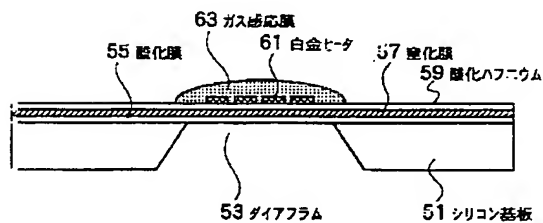
【図5】



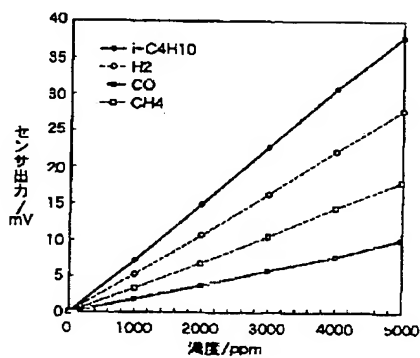
【图2】



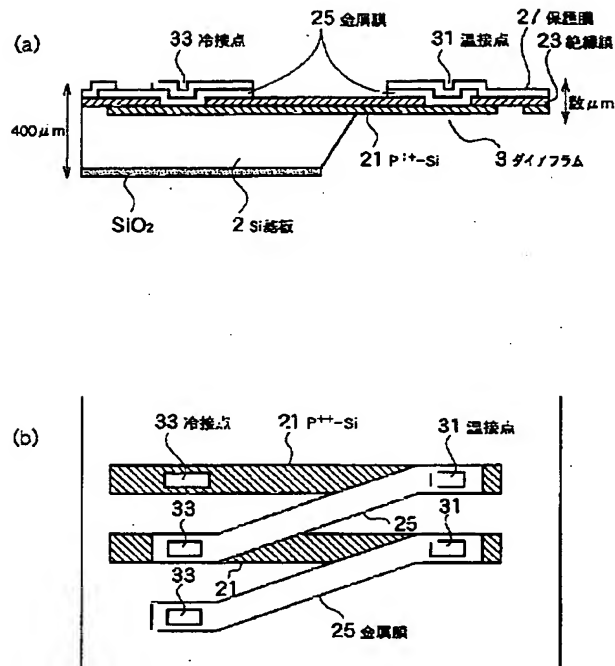
【図6】



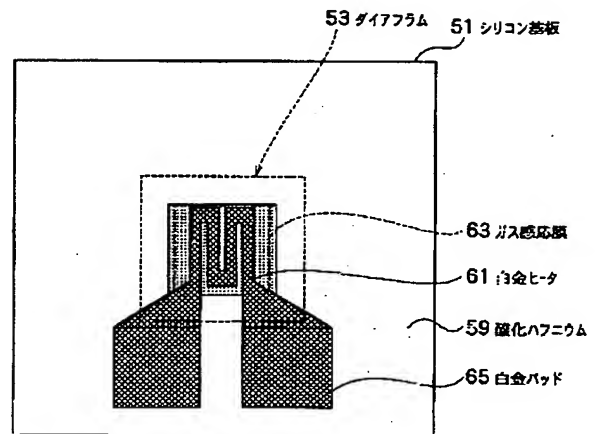
【図8】



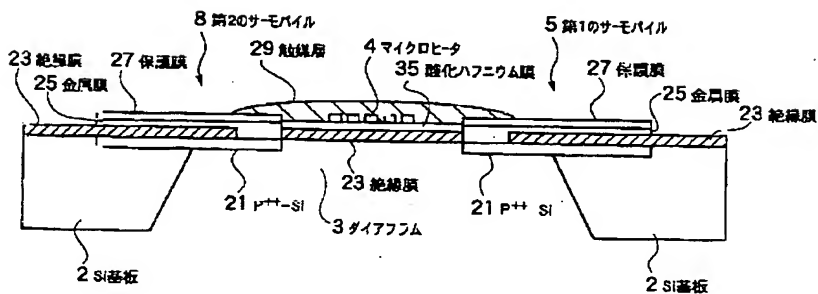
【図3】



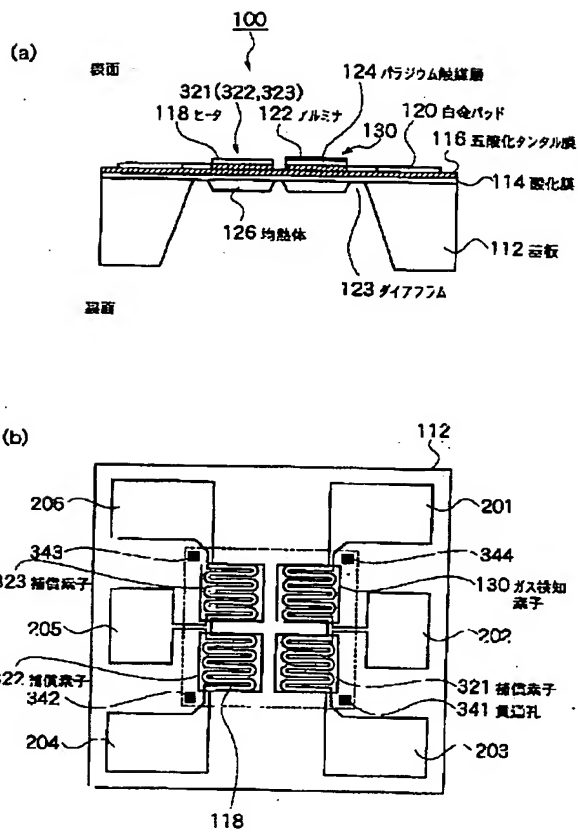
【図7】



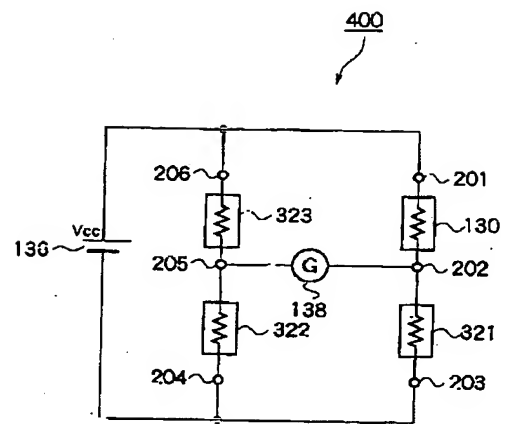
【図9】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2G060 AA02 AB03 AB08 AB17 AB18  
 AE19 AF02 AF07 AG06 AG10  
 BA03 BB02 BB15 HA01 HB05  
 HB06 HC02 HE10 JA01 KA01